

## モリブデン/ジルコニア系焼結複合材料の熱・機械的性質に関する研究

著者	江 莞
号	1607
発行年	1993
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/6880">http://hdl.handle.net/10097/6880</a>

氏 名	Jiang 江	Wan 莞
授 与 学 位	博 士 （ 工 学 ）	
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日	
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項	
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工学専攻	
学 位 論 文 題 目	モリブデン／ジルコニア系焼結複合材料の熱・機械的性質 に関する研究	
指 導 教 官	東北大学教授 渡辺 龍三	
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 渡辺 龍三      東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 伊達 和博	

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

モリブデン／ジルコニア系焼結複合材料は高い強靱性、良好な焼結性、高い耐熱性および耐エロージョン性などの特長をもつほか、熱衝撃にも強いため、すでに高温材料として工業的に応用されている。最近、さらに従来の複合化を拡張して本材料系を用いる熱応力緩和型傾斜機能材料（FGM）の開発研究も行われている。本系傾斜機能材料は遮熱性と耐熱性が要求される高温環境での使用が想定されているため、材料設計の際に高温における本材料の各種熱的および機械的性質をはじめ組成および組織の変化に伴う性質の遷移挙動を明らかにする必要がある。本研究では、上記の諸特性を明らかにするため、また、幅広い特性制御を目指して全組成にわたる高密度の焼結複合体を作成し、組成と組織形成との関係を明らかにするとともに、室温から 1273K 以上の高温までの熱的、および機械的性質を調べ、定量的に諸性質の組成および組織への依存性を明らかにすることを目的とした。

一方、上述のような焼結傾斜機能材料における設計・合成に必須の物性値のデータベース作成において、如何に高精度かつ効率の良い評価システムを構築するかが本材料の応用拡大、また円滑な材料開発におけるキーポイントになっているが、現在までに高温における各種性質の評価システムはまだ完全に完成されていないのが現状であり、その整備も急がれている。そこで、本研究では、高温における熱変位を高精度で測定できる評価システムなどの開発、また高温破壊特性を評価でき

る小型パンチ試験法の適用性などを検討することをもう一つの目的とした。

## 第2章 Mo/PSZ系焼結複合体の作製と組織解析

緻密な複合体を作製するため、本研究では加圧焼結法を採用し、HIPとホットプレスによりそれぞれ相対密度が98%および96%以上の高密度の焼結体を得た。X線分析などにより、焼結複合体を構成するMoとPSZ相の界面に反応による化合物の生成がなかったことを確認し、また、HIP焼結複合体には正方晶の $t\text{-ZrO}_2$ のみ存在するが、ホットプレス焼結複合体には少量の単斜晶の $m\text{-ZrO}_2$ の存在も確認している。

材料特性に対する組織の影響を定量的に検討するため、複合体の焼結組織について各相の連結度、分散相形状、組織配向性などの定量的評価を行った。本系複合材料は組成の変化に応じて分散組織からネットワーク組織、さらにもう一つの分散組織へと組織形態が遷移する。組織遷移点はトポロジーのパラメータベッチ数により明確に決定される。Fig. 1にHIP焼結複合体のベッチ数を示す。Mo相リッチ側での組織遷移点は10vol%PSZ、PSZ相リッチ側での組織遷移点は60vol%PSZであり、Moマトリックスに分散したPSZ相はネットワークを形成しやすいことがわかる。

HIP焼結複合体の組織は等方的で、分散相の含有量の増加に伴い、球形に近い分散相から複雑なクラスターあるいはネットワーク組織へと遷移する。クラスター形成の難易は主として2種の原料粉末のサイズに関係する。一方、ホットプレス焼結複合体は一方向加圧のため、明瞭な組織配向性を示し、その配向の程度も組成に依存する。この点に関する定量的評価についても述べている。

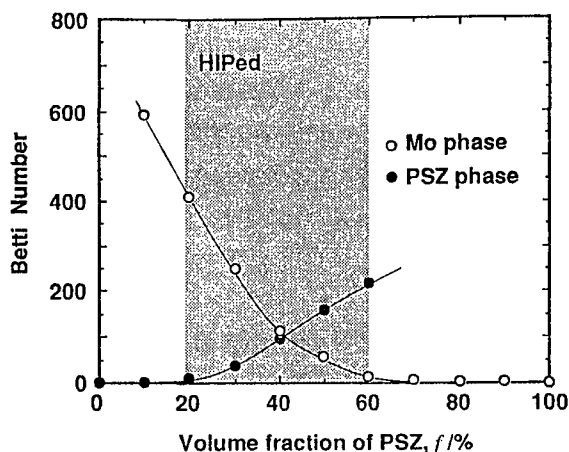


Fig. 1 Relations between Betti number and composition for sintered Mo/PSZ composites.

## 第3章 Mo/PSZ系焼結複合体の熱膨張特性

焼結体の熱膨張係数などの熱物性をより高温、より高精度で測定するため、レーザスペックル測定システムを開発し、その測定精度、適用範囲、および本系複合材に対する測定問題点などを検討している。干渉縞を測定するために本研究で用いた最大エントロピー法(MEM)は極めて有効であることを示し、剛体変位による検定により、本測定システムは1473Kの高温まで直径0.2mmの微小領域の平均変位を標準偏差 $\pm 0.2\text{nm}$ 以下の精度で測定できることを明らかにしている。熱変位を測定する際に、 $\text{ZrO}_2$ の透光性や過大な熱膨張などは干渉縞を不明瞭にする原因である。これらの問題を解決するため、試料の測定表面に金蒸着を行い、より小さい温度差で段階的に測定することにより1273Kまでの焼結複合体の熱変位測定が可能であることを明らかにしている。

複合体の熱膨張係数は個々の熱変位分布から求まる。Fig. 2に室温から573Kまで加熱して測定

した熱変位の分布を示す。各組成の熱変位分布は均一であることがわかり、複合体において熱膨張係数の不均質はないことが確認された。本系複合体の熱膨張係数は温度の上昇に伴い大きくなるが、金属側よりセラミックス側の変化が少ないことがわかった。また、組成に伴う熱膨張係数の変化は線形混合則よりやや小さく、分散相粒子を球状と仮定した Kerner のモデルによる計算結果とよく一致している。

Fig. 3 にホットプレス焼結複体の熱膨張係数を示す。ホットプレス方向の熱膨張係数がそれと垂直な方向の熱膨張係数より大きい。この異方性は組織の配向に一義的に依存し、配向性を考慮した Eshelby 法の計算結果とほぼ一致している。

#### 第 4 章 Mo/PSZ 系焼結複体の熱伝導特性

熱伝導率の測定には高温で測定可能であるレーザフラッシュ法を用いている。室温から 1273K までの各組成の熱伝導率はその熱拡散率と比熱の実測値を用いて算出した。本焼結複体の熱伝導率は組織の遷移と共に全組成範囲で S 字形の変化挙動を示した。実験的に本系材料の熱伝導率の温度、組成および組織の依存性を明らかにすると同時に、従来の理論モデルによる予測も行っており、理論予想結果と実測値との比較により、本系材料におけるような組織遷移を有する複合体の熱伝導率を正確に予測できる理論モデルはまだないことを指摘している。そこで、既存モデルと組織解析結果の併用による解析法を提案した。Fig. 4 にこの方法を用いて予想した本系複合体の熱伝導率と実測値との比較を示す。両者が良く一致していることから本解析法が本系材料のように構成相の熱伝導率の差が大きく、ネットワーク組織を有する 2 元複合材料系の熱伝導率の予測に有効であることを立証している。

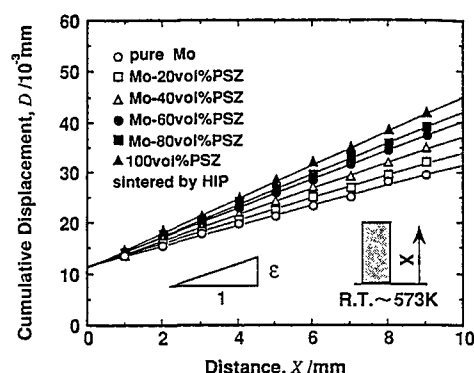


Fig. 2 Thermal displacement distributions along specimen axis of HIPed Mo/PSZ composites from room temperature to 573K.

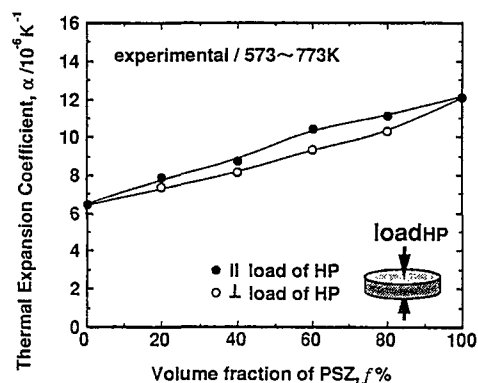


Fig. 3 Relation between thermal expansion coefficient and composition for hot-pressed Mo/PSZ composites.

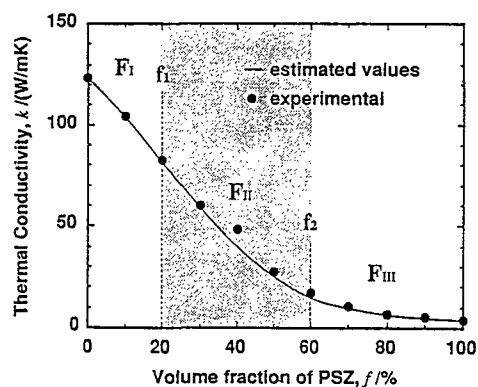


Fig. 4 Comparison of thermal conductivity of HIPed Mo/PSZ composites between the experimental and the calculation

## 第5章 Mo/PSZ 系統焼結複合体のヤング率

高温のヤング率を測定するため、曲げ試験の中央たわみ法を採用し、そのための耐熱セラミックス治具を設計制作した。本方法を用いた高温におけるヤング率の測定システムの適用性を検討し、このシステムにより、室温から 1273K までの Mo/PSZ 系統焼結複合体のヤング率を測定した。それらの結果を検討することにより、新たに構成した測定システムは実用上十分な測定精度をもつことを明らかにしている。温度、組成および組織によるヤング率の変化の実測値を理論混合則と比較検討することにより、本材料系のヤング率予測に対する指針を与えている。

## 第6章 Mo/PSZ 系統焼結複合体の変形および破壊

本章では、簡便な高温試験法として、小型パンチ (MSP) 試験法の有効性について述べ、この新しい試験法によって、室温から 1523K までの Mo/PSZ 系統焼結複合体の変形および破壊特性を調べ、温度および組成、あるいは組織による変形抵抗の変化、さらに本系材料の脆性-延性遷移特性を明らかにしている。

各温度での変形に対する抵抗は組成の変形に対してそれぞれ異なる遷移挙動を示し、PSZ 相の連結度などの組織形態と強い関連性を示した。荷重-変位曲線から求めた MSP エネルギーは、複合体の変形と破壊挙動をよく反映しており、Fig. 5 に示したように組成および温度に対する本系材料の脆性-延性遷移を明確に規定することを明らかにしている。

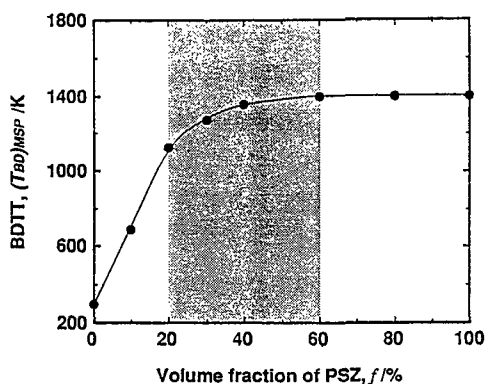


Fig. 5 Relation between brittle-ductile transition temperature (BDTT) and compositions for HIPed Mo/PSZ composites.

## 第7章 総括

本章では本研究で得られた結果を要約して総括した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

モリブデン／ジルコニア系統結複合材料は広い組成範囲でその特性の制御が可能であり，熱応力緩和型の耐熱傾斜機能材料作製のための材料系として有望である。その応用を図るためには，材料設計に必要な諸特性の組成および組織依存性，さらにはそれらの温度依存性を明らかにする必要がある。本論文は，モリブデン／ジルコニア系統結複合材料における組成と組織の関係および，熱・機械的諸特性の組成および組織への依存性を定量化することを目的として実施した研究の成果をまとめたもので，全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章は，高密度の焼結複合体を得るための原料粉調製条件および焼結条件，および焼結複合組織の定量化について述べている。

第3章では，まず焼結体の熱膨張係数などの熱物性を高温，高精度で測定するためのレーザスペクトル測定システムの構築およびその測定精度と適用条件などについて検討した結果について述べ，次いで本システムを用いて測定したモリブデン／ジルコニア系統結複合体の熱膨張係数，とくに組織配向性による熱膨張係数の異方性について理論解析を加えて考察を行っている。

第4章では，レーザフラッシュ法による，室温から1273Kまでのモリブデン／ジルコニア系統結複合体の熱伝導率の測定について述べ，本系材料の熱伝導率の温度，組成および組織への依存性を明らかにしている，従来の理論モデルと実測値の併用により，組織遷移に伴う熱伝導率の変化を予想する方法を提案している。

第5章では，高温におけるヤング率を測定するため，曲げ試験の中央たわみ法を利用した高温測定法の適用性について検討し，その測定法による室温から1473Kまでのモリブデン／ジルコニア系統結複合体のヤング率の測定結果について述べている。

第6章では，曲げ試験と最近開発された小型パンチ試験法を利用して，モリブデン／ジルコニア系統結複合体の室温強度，1523Kまでの高温変形および破壊挙動を評価し，強度および変形抵抗の温度および組織への依存性，さらに本系材料の脆性-延性遷移特性を明らかにしている。

第7章は，本研究の総括である。

以上要するに本論文は，モリブデン／ジルコニア系統結複合材料について，組成と組織形成の関係を明らかにするとともに，熱・機械的諸特性の組成および組織への依存性を定量化し，熱応力緩和型耐熱傾斜機能材料の材料設計のためのデータベースを与えたものであり，材料加工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。